

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(11) **EP 0 722 992 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(51) Int. Cl.⁶: **C09C 3/12**, C01B 13/22,
C09C 3/00, C08K 9/06,
G03G 9/00, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 95120194.6

(22) Anmeldetag: 20.12.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: 12.01.1995 DE 19500674

(71) Anmelder: DEGUSSA AG
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Ettliger, Manfred, Dr.
D-63791 Karlstein (DE)
• Hartmann, Werner, Dr.
D-64832 Babenhausen (DE)
• Kerner, Dieter, Dr.
Nordland Park, New Jersey 07432 (US)
• Meyer, Jürgen, Dr.
D-79618 Rheinfelden (DE)

(54) **Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅, V₂O₅, WO₃, SnO₂, GeO₂ enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

- (a) Organosilane des Types $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$,
- (b) $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$,
- (c) $X_3Si(C_nH_{2n+1})$,
- (d) $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$,
- (e) $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$,
- (f) $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$,
- (g) $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$,
- (h) $X_3Si(CH_2)_m-R'$,
- (i) $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$,
- (j) $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$,

(k) Silazane des Types $R'_2R_2Si-N-SiR_2R'$,

$$\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$$

(l) Cyclische Polysiloxane,

(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle.

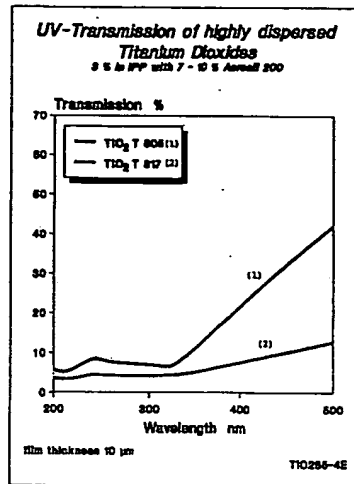


Figure 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, das Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , GeO_2 enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

R = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
n = 1 - 20
x+y = 3
x = 1,2
y = 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br
n = 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
n = 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

X = Cl, Br
R' = Alkyl, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-
n = 1 - 20

(f) Organosilane des Types $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-
m = 0,1 - 20
R' = Methyl-, Aryl (z.B. $-\text{C}_6\text{H}_5$, substituierte Phenylreste)
 $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$
 $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH=CH}_2$,
 $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$
 $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{O})\text{CH}_2$

$-\text{NH-CO-N-CO-}(\text{CH}_2)_5$

$-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$
 $-\text{S}_x\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$

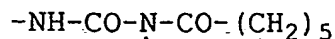
(g) Organosilane des Types $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$

R'' = Alkyl
x+y = 3

x = 1,2

y = 1,2

m = 0,1 bis 20

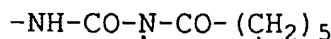
R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)-C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂-NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,-OOC(CH₃)C = CH₂-OCH₂-CH(O)CH₂-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃

R = Methyl-, Ethyl-

(h) Halogenorganosilane des Types X₃Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br

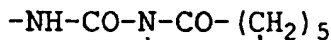
m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)-C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂-NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,-OOC(CH₃)C = CH₂-OCH₂-CH(O)CH₂-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃(i) Halogenorganosilane des Types (R)₂Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br

R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)-C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂-NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,-OOC(CH₃)C = CH₂-OCH₂-CH(O)CH₂-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃,

wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann

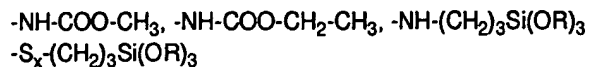
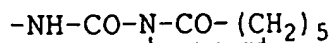
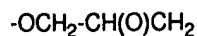
-S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃, wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein kann(j) Halogenorganosilane des Types (R)₂X Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br

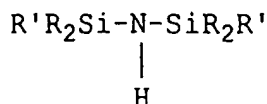
R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)-C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂-NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,-OOC(CH₃)C = CH₂



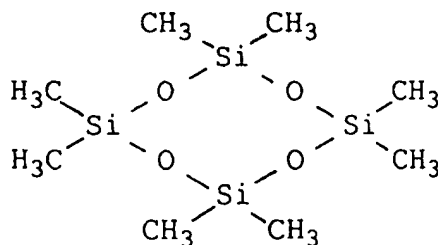
(k) Silazane des Types



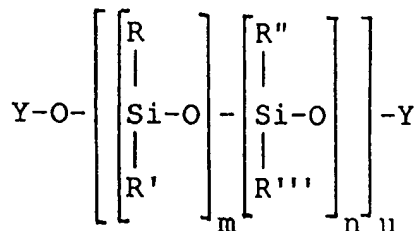
R = Alkyl

R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3, 4 oder 5 Einheiten des Typs $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ verstanden wird. Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



m = 0, 1, 2, 3, ... ∞

n = 0, 1, 2, 3, ... ∞

u = 0, 1, 2, 3, ... ∞

Y = CH₃, H, C_nH_{2n+1} n=1-20

Y = Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂H

Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)₂(OCH₃)

Si(CH₃)₂(C_nH_{2n+1}) n=1-20

R = Alkyl, wie C_nH_{2n+1}, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH₂)_n-NH₂, H

- R' = Alkyl, wie C_nH_{2n+1} , wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(CH_2)_n-NH_2$,
H
- R'' = Alkyl, wie C_nH_{2n+1} , wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(CH_2)_n-NH_2$,
H
- 5 R''' = Alkyl, wie C_nH_{2n+1} , wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, $(CH_2)_n-NH_2$,
H

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe $SiCl_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $FeCl_3$, $NbCl_5$, $VOCl_3$, $WOCl_4$, WCl_6 , $SnCl_4$ und $GeCl_4$ gemeinsam oder
10 getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in
15 einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxide, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe $SiCl_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $FeCl_3$, $NbCl_5$, $VOCl_3$, $WOCl_4$, WCl_6 , $SnCl_4$ und $GeCl_4$ gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und
25 gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte
30 gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- 40 - Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

45 Beispiele

Beispiele für die Herstellung von Mischoxiden

Die Metallchloride 1 und 2 werden in getrennten Verdampfern verflüchtigt und die Chloriddämpfe mittels Stickstoff
50 in die Mischkammer eines Brenners geleitet. Dort werden sie mit Wasserstoff und getrockneter Luft und/oder Sauerstoff vermischt und in einer Reaktionskammer verbrannt. In der Koagulationsstrecke werden die Reaktionsprodukte auf etwa 110 °C abgekühlt und die entstandenen Mischoxide anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch eine Behandlung der Pulver mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

Die Reaktionsbedingungen und die Produkteigenschaften für die verschiedenen Mischoxide sind in Tabelle 1
55 zusammengestellt.

Beispiele für die Herstellung von oberflächenmodifizierten Mischoxiden

Die Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Verhältnisse für die Oberflächenmodifizierung können der Tabelle 2 entnommen werden. Die physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Produkteigenschaften einiger Mischoxide

| Mischoxid Beispiel | Oxid 1 [g. %] | Oxid 2 [g. %] | Metall- chlorid 1 [g/h] | Metall- chlorid 2 [g/h] | H ₂ [l/h] | Luft [l/h] | BET [m ² /g] | stapf- dichte [g/l] | Glüh- verlust [%] | Chlorid- gehalt [%] |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1 | SiO ₂ 7,5 | TiO ₂ 92,5 | SiCl ₄ 50 | TiCl ₄ 516 | 470 | 3280 | 95 | 85 | 0,6 | 0,1 |
| 2 | Al ₂ O ₃ 15 | SiO ₂ 85 | AlCl ₃ 126 | SiCl ₄ 778 | 300 | 1300 | 179 | 104 | 2,9 | 0,12 |
| 3 | Fe ₂ O ₃ 2 | TiO ₂ 98 | FeCl ₃ 29 | TiCl ₄ 1697 | 525 | 3079 | 53 | 175 | 1,2 | 0,3 |
| 4 | Fe ₂ O ₃ 7 | TiO ₂ 93 | FeCl ₃ 107 | TiCl ₄ 1613 | 525 | 3079 | 46 | 185 | 1,7 | 0,4 |
| 5 | SiO ₂ 87 | ZrO ₂ 13 | SiCl ₄ 1303 | ZrCl ₄ 135 | 800 | 2420 | 121 | 48 | 0,9 | 0,24 |
| 6 | Al ₂ O ₃ 11 | TiO ₂ 89 | AlCl ₃ 188 | TiCl ₄ 793 | 448 | 1276 | 47 | 329 | 0,7 | 0,16 |
| 7 | Al ₂ O ₃ 25 | TiO ₂ 75 | AlCl ₃ 464 | TiCl ₄ 1269 | 525 | 3579 | 72 | 120 | 1,1 | 0,6 |
| 8 | TiO ₂ 95 | ZrO ₂ 5 | TiCl ₄ 1661 | ZrCl ₄ 78 | 525 | 3080 | 59 | 218 | 0,9 | 0,15 |

Tabelle 2

| Beispiel | Bezeichnung | Mischoxid | Modifizierungsreagenz* | Modifizierungsreagenz [g/100 g Mischoxid] | Wassermenge [g/100 g Mischoxid] | Lösungsmittelmenge [g/100 g Mischoxid] | Temperaturzeit [h] | Temperatur [°C] |
|----------|-------------|-----------|------------------------|---|---------------------------------------|--|-----------------------|--------------------|
| 9 | VT 772 | 4 | 1 | 10 | 0 | 0 | 4 | 140 |
| 10 | VT 773 | 4 | 2 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 11 | VT 774 | 4 | 3 | 10 | 0 | 0 | 2,5 | 250 |
| 12 | VT 816 | 3 | 1 | 10 | 0 | 0 | 3 | 180 |
| 13 | VT 817 | 3 | 2 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 14 | VT 818 | 3 | 3 | 10 | 0 | 0 | 2,5 | 250 |
| 15 | VT 775 | 2 | 1 | 20 | 0 | 0 | 4 | 140 |
| 16 | VT 776 | 2 | 2 | 16 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 17 | VT 777 | 2 | 3 | 15 | 0 | 0 | 2 | 250 |
| 18 | VT 819 | 8 | 1 | 10 | 0 | 0 | 4 | 180 |
| 19 | VT 820 | 8 | 2 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 20 | VT 821 | 8 | 3 | 10 | 0 | 0 | 2,5 | 250 |
| 21 | VT 900 | 4 | 2 | 12 | 5 | 0 | 2,5 | 140 |
| 22 | VT 901 | 3 | 2 | 10 | 0 | 10** | 2,5 | 140 |
| 23 | VT 747 | 6 | 2 | 5 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 24 | VT 748 | 6 | 2 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 25 | VT 749 | 6 | 4 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 26 | VT 750 | 7 | 2 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 27 | VT 751 | 7 | 4 | 10 | 0 | 0 | 2 | 120 |
| 28 | VT 719 | 5 | 1 | 10 | 5 | 0 | 3 | 130 |
| 29 | VT 734 | 1 | 3 | 10 | 0 | 0 | 2 | 250 |

* 1 = Hexamethyldisilazan = $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

2 = Trimethoxy-octyl-silan = $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$

3 = Dimethylpolysiloxan = $\text{HO}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{H}$
 $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$

4 = Trimethoxy-propyl-silan = $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

** = Ethanol

Tabelle 3

| Beispiel | Bezeichnung | Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g] | Stamp- fdichte [g/l] | Trocknungs- verlust [%] | Glühver- lust [%] | pH-Wert | Kohlenstoff- gehalt [%] |
|----------|-------------|--|-------------------------|----------------------------|----------------------|---------|----------------------------|
| 9 | VT 772 | 40 | 269 | 0,0 | 1,3 | 6,4 | 0,5 |
| 10 | VT 773 | 36 | 280 | 0,1 | 4,7 | 3,4 | 3,6 |
| 11 | VT 774 | 27 | 301 | 0,2 | 3,9 | 3,4 | 2,7 |
| 12 | VT 816 | 45 | 258 | 0,4 | 1,1 | 7,5 | 0,5 |
| 13 | VT 817 | 39 | 288 | 0,7 | 3,9 | 3,4 | 3,5 |
| 14 | VT 818 | 32 | 292 | 0,0 | 3,6 | 3,6 | 2,9 |
| 15 | VT 775 | 124 | 127 | 0,5 | 3,4 | 6,6 | 1,7 |
| 16 | VT 776 | 111 | 136 | 1,0 | 9,5 | 4,2 | 5,8 |
| 17 | VT 777 | 101 | 136 | 0,9 | 4,7 | 4,2 | 2,9 |
| 18 | VT 819 | 51 | 245 | 0,5 | 0,7 | 9,0 | 0,4 |
| 19 | VT 820 | 45 | 275 | 0,0 | 4,4 | 4,0 | 3,6 |
| 20 | VT 821 | 35 | 275 | 0,0 | 2,3 | 4,1 | 2,5 |
| 21 | VT 900 | 34 | 275 | 0,1 | 4,9 | 3,5 | 3,9 |
| 22 | VT 901 | 38 | 282 | 0,6 | 4,0 | 3,6 | 3,6 |
| 23 | VT 747 | 31 | 396 | 0,2 | 1,7 | 3,7 | 2,0 |
| 24 | VT 748 | 23 | 409 | 0,3 | 4,8 | 4,0 | 3,9 |
| 25 | VT 749 | 26 | 402 | 0,3 | 2,3 | 4,1 | 1,8 |
| 26 | VT 750 | 56 | 161 | 0,3 | 16,8 | 3,8 | 3,9 |
| 27 | VT 751 | 55 | 162 | 0,2 | 2,7 | 4,1 | 2,0 |
| 28 | VT 719 | 60 | 60 | 0,1 | 1,1 | 6,4 | 1,3 |
| 29 | VT 734 | 74 | 114 | 0,5 | 2,5 | 4,2 | 2,5 |

In der in der Figur 1 aufgeführten Absorptionskurve ist das Produkt aus Beispiel 13 (VT 817, Fe-Ti-Mischoxid nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) dem Produkt T 805 (pyrogenes TiO₂ nachbehandelt mit Si 108 = Trimethoxyoctylsilan) gegenübergestellt. Wie man erkennen kann, zeigt T 817 eine deutlich stärkere Absorption insbesondere im UV-A-Bereich, was einen Vorteil in der Anwendung in Sonnenschutzmitteln darstellt.

Die Absorptionskurve wurde wie folgt ermittelt:

Die Oxide wurden 3 %ig in Isopropylpalmitat dispergiert. Mit Hilfe von Aerosil 200 wurden die Dispersionen stabilisiert. Anschließend wurde die Transmission zwischen 200 und 500 nm in einer Schichtdicke von 10 µm gemessen.

Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte pyrogen hergestellte Mischoxide, die zwei oder mehr Komponenten aus der Reihe SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅, V₂O₅, WO₃, SnO₂, GeO₂ enthalten und mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

(a) Organosilane des Types (RO)₃Si(C_nH_{2n+1})

R = Alkyl

n = 1 - 20

(b) Organosilane des Types $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

$R =$ Alkyl
 $R' =$ Alkyl
 $n =$ 1 - 20
 $x+y =$ 3
 $x =$ 1,2
 $y =$ 1,2

(c) Halogenorganosilane des Types $X_3Si(C_nH_{2n+1})$

$X =$ Cl, Br
 $n =$ 1 - 20

(d) Halogenorganosilane des Types $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$

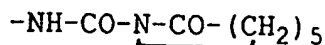
$X =$ Cl, Br
 $R' =$ Alkyl
 $n =$ 1 - 20

(e) Halogenorganosilane des Types $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

$X =$ Cl, Br
 $R' =$ Alkyl
 $n =$ 1 - 20

(f) Organosilane des Types $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

$R =$ Alkyl
 $m =$ 0,1 - 20
 $R' =$ Methyl-, Aryl (z.B. $-C_6H_5$, substituierte Phenylreste)
 $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$
 $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$,
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$

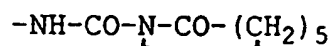


$-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

(g) Organosilane des Types $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

$R'' =$ Alkyl
 $x+y =$ 3
 $x =$ 1,2
 $y =$ 1,2
 $m =$ 0,1 bis 20

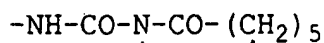
$R' =$ Methyl-, Aryl (z.B. $-C_6H_5$, substituierte Phenylreste)
 $-C_4F_9$, $-OCF_2-CHF-CF_3$, $-C_6F_{13}$, $-O-CF_2-CHF_2$
 $-NH_2$, $-N_3$, $-SCN$, $-CH=CH_2$,
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃
 R = Methyl-, Ethyl-

(h) Halogenorganosilane des Types X₃Si(CH₂)_m-R'

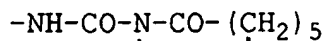
X = Cl, Br
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂



-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃

(i) Halogenorganosilane des Types (R)₂Si(CH₂)_m-R'

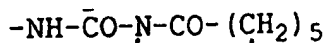
X = Cl, Br
 R = Alkyl
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂



-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃

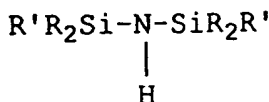
(j) Halogenorganosilane des Types (R)₂X Si(CH₂)_m-R'

X = Cl, Br
 R = Alkyl
 m = 0,1 - 20
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C₆H₅, substituierte Phenylreste)
 -C₄F₉, -OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂
 -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂,
 -OOC(CH₃)C = CH₂
 -OCH₂-CH(O)CH₂



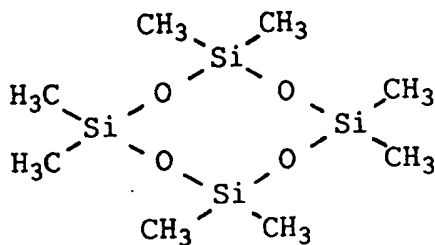
-NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃
 -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃

(k) Silazane des Types

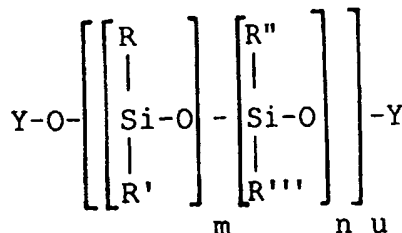


R = Alkyl
R' = Alkyl, Vinyl

(l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5 z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



(m) Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



m = 0,1,2,3,...∞

n = 0,1,2,3,...∞

u = 0,1,2,3,...∞

Y = CH₃, H, C_nH_{2n+1} n=1-20

Y = Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂H, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)₂(OCH₃), Si(CH₃)₂(C_nH_{2n+1}) n=1-20

R = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n - NH₂, H

R' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n - NH₂, H

R'' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n - NH₂, H

R''' = Alkyl, Aryl, (CH₂)_n - NH₂, H

2. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe SiCl₄, AlCl₃, TiCl₄, ZrCl₄, FeCl₃, NbCl₅, VOCl₃, WOCl₄, WCl₆, SnCl₄ und GeCl₄ gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und die pyrogen hergestellten Mischoxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt, unter intensivem Mischen die Mischoxide gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien

besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden tempert.

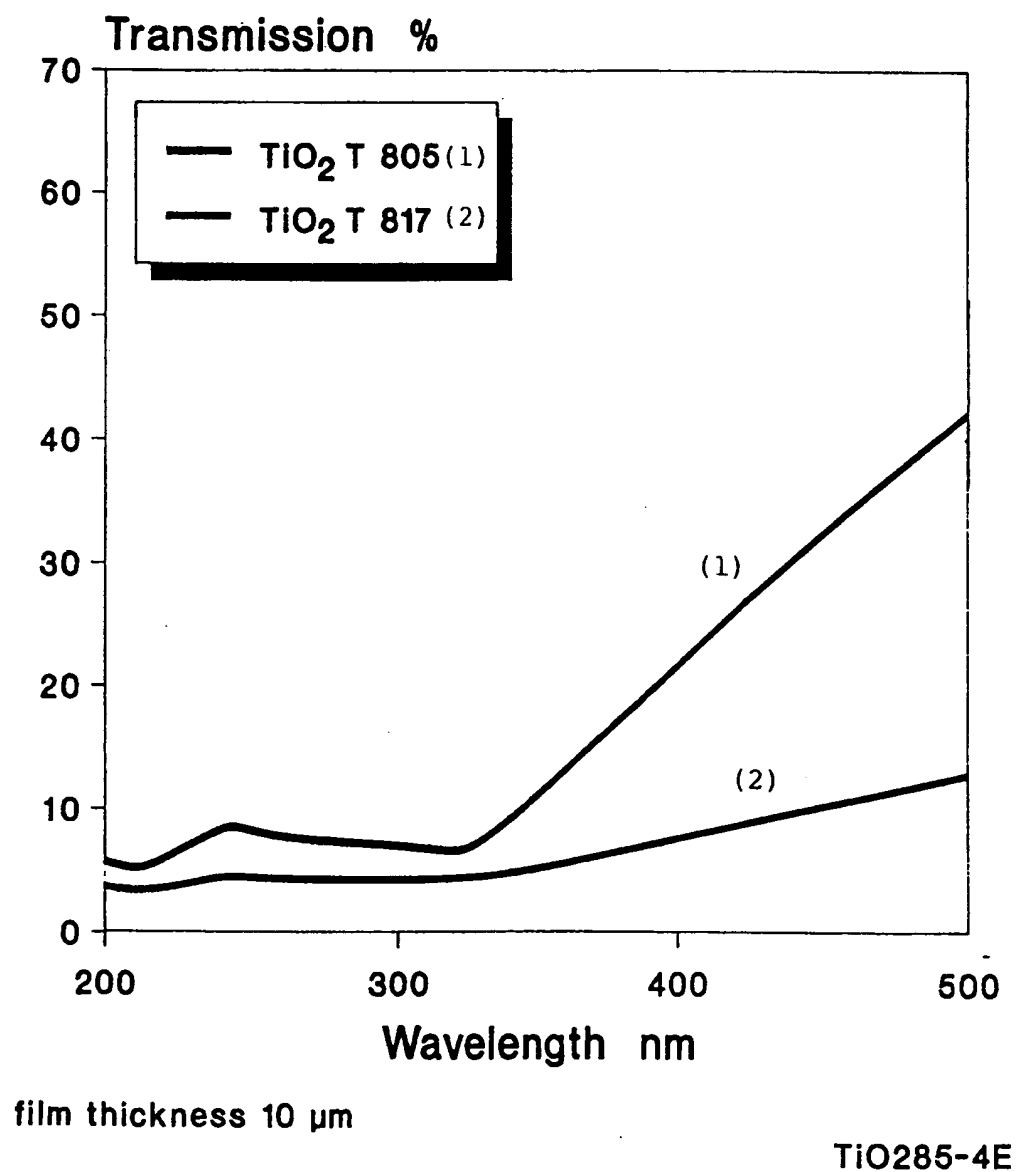
3. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxiden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr Metallchloride aus der Reihe SiCl_4 , AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , FeCl_3 , NbCl_5 , VOCl_3 , WOCl_4 , WCl_6 , SnCl_4 und GeCl_4 gemeinsam oder getrennt verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und/oder Sauerstoff vermischt, das Mehrkomponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, danach die festen Mischoxide von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit und unter Sauerstoffausschluß möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt und das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

4. Verwendung des oberflächenmodifizierten pyrogen hergestellten Mischoxides nach Anspruch 1 als

- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk und Gummi
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien
- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken

UV-Transmission of highly dispersed Titanium Dioxides

3 % in IPP with 7 - 10 % Aerosil 200



F i g u r e 1